



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 18/66, 18/48, 18/40 C08J 9/14, C08K 5/00 // (C08G 18/66, 101:00)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/01479</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Januar 1994 (20.01.94)</p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01651</p><p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juni 1993 (28.06.93)</p><p>(30) Prioritätsdaten: P 42 22 519.1 9. Juli 1992 (09.07.92) DE</p><p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE).</p><p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIEDERMANN, Rolf [DE/DE]; Wiesenstrasse 18, D-51519 Odenthal-Voiswinkel (DE). WENDEL, Stephan [DE/DE]; Gellertstrasse 3, D-51373 Leverkusen (DE). SCHMITZ, Wolfgang [DE/DE]; Im Kerberich 27C, D-51519 Odenthal-Blecher (DE).</p></td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE).</p><p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p><p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p></td></tr></table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01651</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juni 1993 (28.06.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 22 519.1 9. Juli 1992 (09.07.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIEDERMANN, Rolf [DE/DE]; Wiesenstrasse 18, D-51519 Odenthal-Voiswinkel (DE). WENDEL, Stephan [DE/DE]; Gellertstrasse 3, D-51373 Leverkusen (DE). SCHMITZ, Wolfgang [DE/DE]; Im Kerberich 27C, D-51519 Odenthal-Blecher (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01651</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juni 1993 (28.06.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 22 519.1 9. Juli 1992 (09.07.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIEDERMANN, Rolf [DE/DE]; Wiesenstrasse 18, D-51519 Odenthal-Voiswinkel (DE). WENDEL, Stephan [DE/DE]; Gellertstrasse 3, D-51373 Leverkusen (DE). SCHMITZ, Wolfgang [DE/DE]; Im Kerberich 27C, D-51519 Odenthal-Blecher (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HARD FOAMS CONTAINING URETHANE GROUPS AND MAINLY ISOCYANURATE GROUPS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HARTEN URETHANGRUPPEN UND ÜBERWIEGEND ISOCYANURATGRUPPEN AUFWEISENDEN SCHAUMSTOFFEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Hard foams containing urethane groups and mainly isocyanurate groups are produced by reacting (1) polyisocyanates with (2) compounds having at least two hydrogen atoms reactive with isocyanates and a molecular weight from 400 to 10,000 in the presence of (3) organic foaming agents and (4) flameproofing agents, as well as (5) compounds with at least two hydrogen atoms reactive with isocyanates and a molecular weight from 32 to 399 as cross-linking agents, possibly in the presence of (6) other foaming agents and additives and adjuvants known per se. A component (2) having branched chains is associated to the flameproofing agent (4) and to the cross-linking agent (5) in a formulation in which the amount of component (2) is comprised between 30 and 90 parts by weight; the amount of component (4) is comprised between 10 and 60 parts by weight; the amount of component (5) is comprised between 10 and 20 parts by weight, the parts by weight of all these components adding up to 100. The reaction is carried out in a number range from 200 to 600.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Harte Urethangruppen und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisende Schaumstoffe werden durch Umsetzung von (1) Polyisocyanaten mit (2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 400 bis 10000 in Gegenwart von (3) organischen Treibmitteln und von (4) Flammenschutzmitteln sowie von (5) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 als Vernetzer und gegebenenfalls in Gegenwart von (6) weiteren Treibmitteln sowie an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen, hergestellt, indem man eine Komponente (2) verwendet, die verzweigte Ketten aufweist, und man sie, das Flammenschutzmittel (4) und die Vernetzerkomponente (5) als Formulierung einsetzt, in der die Komponente (2) in einer Menge von 30 bis 90 Gew.-Teilen, die Komponente (4) in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-Teilen und die Komponente (5) in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-Teilen enthalten ist, wobei sich die Gew.-Teile dieser Komponente zu 100 ergänzen, und die Umsetzung in einem Kennzahlbereich von 200-600 durchgeführt wird.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

5

10

Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und
überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaum-
stoffen

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Herstellung flammgeschützter, FCKW-freier Polyiso-
cyanurat-Hartschaumstoffe.

20

Die Herstellung von halogenfreien Polyisocyanurat-Hart-
schäumen unter Verwendung von Wasser und Kohlenwasser-
stoffen als Treibmittel ist bekannt. Die Verwendung von
Wasser als Treibmittel hat den Nachteil, daß durch die
25 Bildung von Polyharnstoff-Strukturen (als Folge der
Reaktion von Isocyanat mit Wasser, unter Freisetzung von
Kohlendioxid) die Oberfläche der Schaumstoffe versprödet
(Oberflächensprödigkeit), wodurch die Haftung zwischen
Schaumstoff und Deckschicht negativ beeinflußt wird.

30

Durch die alleinige Verwendung von Kohlenwasserstoffen
als Treibmittel wird andererseits die Oberflächen-
sprödigkeit zwar verhindert, zum Erhalt der Flamm-
widrigkeit muß jedoch der Anteil an Flammenschutzmitteln,

35

die üblicherweise als Weichmacher wirken, erhöht werden,
5 so daß rein Kohlenwasserstoff-getriebene Hartschaumstoffe im allgemeinen nicht dimensionsstabil sind und Schrumpf/Schwund zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch die
10 Verwendung von Polyolen mit verzweigten Ketten rein Kohlenwasserstoff-getriebene Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe - ohne die geforderte Flammwidrigkeit negativ zu beeinflussen - nicht schrumpfen.

15 Unter "verzweigte" Ketten sollen lineare Ketten verstanden werden, von denen eine oder mehrere Seitenketten ausgehen, wobei sowohl in der linearen Kette sowie in der Seitenkette neben Kohlenstoffatomen auch Heteroatome
20 enthalten sein können. Diese Definition umfaßt auch lineare Ketten, welche Methyl-Substituenten aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen durch Um-
25 setzung von

- 1) Polyisocyanaten mit
- 2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive
30 Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 400 bis 10 000 in Gegenwart von
- 3) organischen Treibmitteln und von
- 35 4) Flammschutzmitteln sowie von

- 3 -

- 5) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Iso-
5 cyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und
einem Molekulargewicht von 32 bis 399 als Vernetzer
und gegebenenfalls in Gegenwart von
- 6) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen,
10 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2) verzweigte
Ketten aufweist und, daß man sie, das Flammschutzmittel
4) und die Vernetzerkomponente 5) als Formulierung ein-
setzt, in der
- 15 die Komponente 2) in einer Menge von 30 bis 90 Gew.-Tei-
len,
die Komponente 4) in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-Tei-
20 len und
die Komponente 5) in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-Tei-
len
25 enthalten ist, wobei sich die Gew.-Teile dieser Kompo-
nenten zu 100 ergänzen, und daß die Umsetzung in einem
Kennzahlbereich von 200 - 600 durchgeführt wird.
- Erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß
- 30 - als organisches Treibmittel C₁-C₆-Kohlenwasserstof-
fe verwendet werden,
- als organisches Treibmittel Pentan verwendet wird,
35

- 4 -

- 5 - als organisches Treibmittel Cyclopentan verwendet wird,
- 10 - als organisches Treibmittel eine Mischung von 15-50 Gew.-% n- und/oder Isopentan und 85-50 Gew.-% Cyclopentan verwendet wird,
- 15 - als organisches Treibmittel Hexan verwendet wird,
- als organisches Treibmittel Cyclohexan verwendet wird,
- 20 - als organisches Treibmittel Gemische aus Pentan, Cyclopentan, Hexan und/oder Cyclohexan verwendet werden.
- 20 Für die Herstellung der harten Polyisocyanuratschaumstoffe werden als Ausgangskomponenten eingesetzt:
- 25 1. Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562 Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel,

30 $Q(NCO)_n$,

 in der

35

- 5 -

5 n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,
einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest
mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,
10 einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit
6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder
einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest
mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen
bedeuten,

15 z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS
2 832 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

20 Besonders bevorzugt werden in der Regel die
technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B.
das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie be-
liebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Poly-
phenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch
Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende
25 Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und
Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanat-
gruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder
Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modi-
fizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche
30 modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4-
und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'-
und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

35

2. Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit
5 mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktions-
fähigen Wasserstoffatomen und einem Molekularge-
wicht in der Regel von 400 bis 10.000, die ver-
zweigte Molekularketten aufweisen. Hierunter ver-
steht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder
10 Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen, vor-
zugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen,
insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende
Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht
1000 bis 8000, vorzugsweise 2000 bis 4000, z.B.
15 derartige, mindestens 2, in der Regel 2 bis 8,
vorzugsweise 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende
Verbindungen, wie sie für die Herstellung von homo-
genen und von zellförmigen Polyurethanen an sich
bekannt sind und wie sie z.B. in der DE-OS
20 2 832 253, Seiten 11 bis 18, beschrieben werden.
- Vorzugsweise enthält diese Ausgangskomponente bis
zu 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung, an Poly-
ester.
- 25 3. Als Treibmittel werden organische Treibmittel,
vorzugsweise C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, besonders
bevorzugt Pentan, verwendet, speziell n- und/oder
Isopentan, ferner Cyclopentan und seine Gemische
30 mit n- und/oder Isopentan.
4. Als Flammenschutzmittel werden an sich bekannte
Flammenschutzmittel, vorzugsweise bei 20°C flüssige
Produkte, verwendet.
- 35

5. Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit
5 mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktions-
fähigen Wasserstoffatomen und einem Molekularge-
wicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht
man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen
und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen auf-
10 weisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen
und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die
als Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen
weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4,
gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoff-
15 atome auf. Beispiele hierfür werden in der DE-OS
2 832 253, Seiten 19 bis 20, beschrieben.

6. Gegebenenfalls mitverwendet werden an sich bekannte
Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und
20 Schaumstabilisatoren. Als Emulgatoren sind solche
auf Basis alkoxilierter Fettsäuren und höherer
Alkohole bevorzugt.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyether-
25 siloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage.
Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß
ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit
einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige
Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748,
30 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Auch die aus der
Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie
tert.-Amine und/oder metallorganische Verbindungen
können mitverwendet werden.

35

Auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe
5 wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner
Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder
Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente
oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs-
und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch
10 und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füll-
stoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlamm-
kreide, können mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß
15 mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und
Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsver-
zögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen,
Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungi-
statisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie
20 Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser
Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII,
herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Ver-
lag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113,
beschrieben.

25

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem
an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerver-
30 fahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung
gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen
bedient, z.B. solche, die in der US-PS 2 764 565 be-
schrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungsein-
richtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen,

35

5 werden im Kunststoff-Handbuch, Band VIII, herausgegeben
von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München
1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Erfindungsgemäß wird im Kennzahlbereich von 200 - 600,
vorzugsweise 250 - 450 gearbeitet.

10

Bei der Schaumherstellung kann erfindungsgemäß die Ver-
schäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt
werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form
eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B.

15 Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage.

In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch
auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann
dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner
20 Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so
durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut
und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann
man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die
Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt,
25 daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt.
Man kann aber auch so arbeiten, daß man schäumfähiges
Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfül-
lung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im
letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" ge-
30 arbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus
den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich be-
kannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitver-

35

wendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trenn-
5 mittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trenn-
mitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den DE-OS 2 121 670
und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch
10 Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Die nach der Erfindung erhältlichen Hartschaumstoffe
finden dort Anwendung, wo erhöhte Flammwidrigkeit er-
15 forderlich ist, wie z.B. im Bauwesen, für die Isolierung
des Motorbereichs von Last- und Personenkraftwagen,
als Beschichtungsstoffe mit erhöhter Flammwidrigkeit und
zur flächigen Isolierung von Motorhauben als Schall-
schutz.

20

25

30

35

Ausführungsbeispiele

5

Ausgangsprodukte

Polyol A (Vergleich):

10

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

15

100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 198 bestehend aus:

20

45 Gew.-Teilen eines Polyethers mit der OH-Zahl 185, hergestellt durch Umsetzung von Ethylenglykol mit Ethylenoxid

25

8 Gew.-Teilen Diethylenglykol mit der OH-Zahl 1060

5 Gew.-Teilen eines Polyesters, hergestellt durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Benzylalkohol und Butanol.

30

27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammenschutzmittels Disflamoll® DPK (Ciba Geigy Plastics and Additives Co.)

35

15 Gew.-Teilen eines Polyesters mit der OH-Zahl 200, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure und Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol

5 Polyol B (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

10

100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 168 bestehend aus:

15 27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammenschutzmittels Disflamoll® DPK (Ciby Geigy Plastics and Additives Co.)

20 12 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 880, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

25 50,5 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 45, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid und Ethylenoxid.

30 10,5 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 380, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

35

35

5 Polyol C (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

- 10 100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 212
bestehend aus:
- 27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammschutzmittels
Disflamoll® DPK (Ciba Geigy Plastics and Additives
15 Co.)
- 13 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 880,
hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan
mit Propylenoxid
- 20 40 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 56, herge-
stellt durch Umsetzung von Propylenglykol mit
Propylenoxid
- 25 10 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 380,
hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan
mit Propylenoxid
- 30 10 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 370, herge-
stellt durch Umsetzung von Adipinsäure, Phthalsäure-
anhydrid, Ölsäure und Trimethylolpropan

35

5 Polyol D (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

- 10 100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 215
bestehend aus:
- 27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammenschutzmittels
DEEP (Diethylethylphosphonat)
- 15 13 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 370, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Ölsäure und Trimethylolpropan
- 20 10 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 880, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid
- 25 25 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 210, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Glycerin und Propylenglykol
- 30 20 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 56, hergestellt durch Umsetzung von Propylenglykol mit Propylenoxid
- 35 5 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 300, hergestellt durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol und Ethylenoxid

- 15 -

Tabelle 1 (Vergleich)

5

Rezeptur in Gew.-Teilen

Vergleichsbeispiele		1	2
10	Polyol A	98	98
	Dimethylcyclohexylamin	0,14	0,18
	Kaliumacetat-Lösung (1)	0,54	0,7
	Cyclopentan	8	12,5
	Stabilisator B1605 (Bayer AG)	2	2
15	Polyisocyanat (Roh-MDI, Desmodur® 44V20, Bayer AG)	103	166

20	Kennzahl	219	351
	Rohdichte [kg/m³]	42	39
	Haftung der Papierdeckschicht nach 24 Stunden	gut	gut
25	Ø Flammhöhe im Kleinbrennertest DIN 4102 [mm]	130	120
	Klassifizierung nach DIN 4102	B2	B2
30	Dimensionsstabilität	Schrumpf (weniger)	Schrumpf
	Oberflächensprödigkeit	keine	keine

(1) 25%ige Lösung in Diethylenglykol

35

Die Ergebnisse in der Tabelle 1 zeigen, daß durch die
5 alleinige Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Treib-
mittel bei der Verschäumung von Polyolen mit unverzweig-
ten Molekülketten mit Polyisocyanaten zu Polyisocyanu-
ratschaumstoffen die Oberflächensprödigkeit vollständig
beseitigt werden kann, die Schäume jedoch nicht dimen-
10 sionsstabil sind.

15

20

25

30

35

Tabelle 2 (erfindungsgemäß):

Rezeptur in Gew.-Teilen

Beispiele	1	2	3	4	5 (Vergleich)
Polyol D	-	-	-	98	-
Polyol C	-	-	98	-	98
Polyol B	98	98	-	-	-
Dimethylcyclohexylamin	0,36	0,45	0,36	0,36	0,36
Kaliumacetat-Lösung (1)	1,4	1,75	1,4	1,4	1,2
Stabilisator B1605 (Bayer AG)	2	2	2	2	2
Cyclopentan	8	12,5	8,5	8,0	6,5
Polyisocyanat (Roh-MDI,	103	166	116	105	70
Desmodur® 44V20 (Bayer AG)					
Kennzahl	244	392	223	200	142
Rohdichte [kg/m³]	42	39	42	42	42
Haftung der Papierdeckschicht nach 24 Stunden	gut	gut	gut	gut	gut
Ø Flammenhöhe im Kleinbrenner- test DIN 4102 [mm]	135	135	130	135	140
Klassifizierung nach DIN 4102	B2	B2	B2	B2	B2
Dimensionsstabilität	kein Schrumpf	kein Schrumpf	kein Schrumpf	nahezu kein Schrumpf	Schrumpf
Oberflächenprädigkeit	keine	keine	keine	keine	keine

(1) 25%ige Lösung in Diethylenglykol

5 Die Ergebnisse der Beispiele 1-4 in der Tabelle 2
zeigen, daß die erfindungsgemäßen Polyole bei der Ver-
schäumung mit Cyclopentan die Brandklasse B2 nach
DIN 4102 erreichen und dimensionsstabil sind. Das Bei-
spiel 5 in der Tabelle zeigt, daß Kennzahlen oberhalb
10 von 200 anzuwenden sind.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen durch Umsetzung von

10

1) Polyisocyanaten mit

2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 400 bis 10000 in Gegenwart von

15

3) organischen Treibmitteln und von

4) Flammenschutzmitteln sowie von

20

5) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 als Vernetzer und gegebenenfalls in Gegenwart von

25

6) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2) verzweigte Ketten aufweist und daß man sie, das Flammschutzmittel 4) und die Vernetzerkomponente 5) als Formulierung einsetzt, in der

30

35

- 20 -

5 die Komponente 2) in einer Menge von 30 bis 90
Gew.-Teilen,

 die Komponente 4) in einer Menge von 10 bis 60
Gew.-Teilen und

10 die Komponente 5) in einer Menge von 10 bis 20
Gew.-Teilen

 enthalten ist, wobei sich die Gew.-Teile dieser
Komponenten zu 100 ergänzen, und daß die Umsetzung
15 in einem Kennzahlbereich von 200 - 600 durchgeführt
wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
20 daß als organisches Treibmittel C_1 - C_6 -Kohlenwasser-
stoffe verwendet werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel Pentan
verwendet wird.

25 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel Cyclo-
pentan verwendet wird.

30 5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel eine
Mischung von 15 - 50 Gew.-% n- und/oder iso-Pentan
und 85 - 50 Gew.-% Cyclopentan verwendet wird.

35

- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Treibmittel Hexan verwendet wird.
- 10 7. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Treibmittel Cyclohexan verwendet wird.
- 15 8. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Treibmittel Gemische von Pentan, Cyclopentan, Hexan und/oder Cyclohexan verwendet werden.
- 20
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵: C 08 G 18/66; C 08 G 18/48; C 08 G 18/40; C 08 J 9/14; C 08 K 5/00;
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC/(C08G18/66,101:00)

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵: C 08 G; C 08 J; C 08 K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 421 269 (BASF) 10 April 1991 see claims 1,9 see column 9, line 6 - column 10, line 48, see column 13, line 53 - column 14, line 45	1,2,4,5,7
Y	EP, A, 0 463 493 (BAYER) 2 January 1992 see claims 1,5 see page 3, line 23 - page 4, line 10 see example 2	1
Y	FR, A, 2 193 052 (THE UPJOHN CO.) 15 February 1974 see claims 1,3,6 see page 4, line 15 - line 36 see page 7, line 4 - page 8, line 10	1
A	US, A, 4 692 477 (C.E. JACOBINA) 8 September 1987 see claims 1,4-9 see column 3, line 13 - line 51 see column 4, line 55 - line 61 see column 5, line 47 - line 58	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 1993 (01.10.93)

Date of mailing of the international search report

19 October 1993 (19.10.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 394 769 (H.W. HÜTZEN) 31 October 1990 see claims 1-9 see page 3, line 28 - line 55 -.-	1
P,X	WO, A, 9 216 573 (BAYER) 1 October 1992 see claims 1-6 see page 9, line 13 - line 21 see page 18, line 16 - line 31 see page 19, line 5 - line 27	1-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9301651
SA 76027

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 01/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0421269	10-04-91	DE-A-	3933335	11-04-91
		CA-A-	2024714	07-04-91
		JP-A-	3152160	28-06-91
		US-A-	5096933	17-03-92

EP-A-0463493	02-01-92	DE-A-	4020255	02-01-92
		CA-A-	2045218	27-12-91
		JP-A-	4226117	14-08-92
		US-A-	5084485	28-01-92

FR-A-2193052	15-02-74	US-A-	3836424	17-09-74
		AU-B-	474887	05-08-76
		AU-A-	5722873	09-01-75
		BE-A-	802500	18-01-74
		CA-A-	1007400	22-03-77
		DE-A,C	2335108	14-02-74
		GB-A-	1384041	19-02-75
		JP-C-	977415	29-11-79
		JP-A-	49092199	03-09-74
		JP-B-	53021440	03-07-78

US-A-4692477	08-09-87	CA-A-	1283999	07-05-91

EP-A-0394769	31-10-90	DE-C-	3933705	13-12-90
		DE-A-	3936227	02-05-91
		DE-A-	4003718	14-08-91
		AU-B-	638243	24-06-93
		AU-A-	5406590	16-11-90
		CA-A-	2031218	25-10-90
		WO-A-	9012841	01-11-90
		JP-T-	3505599	05-12-91
		US-A-	5182309	26-01-93

WO-A-9216573	01-10-92	DE-A-	4109076	24-09-92

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/E. 93/01651

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08G18/66; C08K5/00;	C08G18/48; /(C08G18/66, 101:00)	C08G18/40; C08J9/14
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08G ; C08J ; C08K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 421 269 (BASF) 10. April 1991 siehe Ansprüche 1,9 siehe Spalte 9, Zeile 6 - Spalte 10, Zeile 48 siehe Spalte 13, Zeile 53 - Spalte 14, Zeile 45 ---	1,2,4,5, 7
Y	EP,A,0 463 493 (BAYER) 2. Januar 1992 siehe Ansprüche 1,5 siehe Seite 3, Zeile 23 - Seite 4, Zeile 10 siehe Beispiel 2 ---	1
-/-		
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
01. OKTOBER 1993		19. 10. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		VAN PUYMBROECK M. A.

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR,A,2 193 052 (THE UPJOHN CO.) 15. Februar 1974 siehe Ansprüche 1,3,6 siehe Seite 4, Zeile 15 - Zeile 36 siehe Seite 7, Zeile 4 - Seite 8, Zeile 10 ---	1
A	US,A,4 692 477 (C.E. JACOBINA) 8. September 1987 siehe Ansprüche 1,4-9 siehe Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 51 siehe Spalte 4, Zeile 55 - Zeile 61 siehe Spalte 5, Zeile 47 - Zeile 58 ---	1
A	EP,A,0 394 769 (H.W. HUTZEN) 31. Oktober 1990 siehe Ansprüche 1-9 siehe Seite 3, Zeile 28 - Zeile 55 ---	1
P,X	WO,A,9 216 573 (BAYER) 1. Oktober 1992 siehe Ansprüche 1-6 siehe Seite 9, Zeile 13 - Zeile 21 siehe Seite 18, Zeile 16 - Zeile 31 siehe Seite 19, Zeile 5 - Zeile 27 -----	1-8

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9301651
SA 76027

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0421269	10-04-91	DE-A-	3933335	11-04-91
		CA-A-	2024714	07-04-91
		JP-A-	3152160	28-06-91
		US-A-	5096933	17-03-92

EP-A-0463493	02-01-92	DE-A-	4020255	02-01-92
		CA-A-	2045218	27-12-91
		JP-A-	4226117	14-08-92
		US-A-	5084485	28-01-92

FR-A-2193052	15-02-74	US-A-	3836424	17-09-74
		AU-B-	474887	05-08-76
		AU-A-	5722873	09-01-75
		BE-A-	802500	18-01-74
		CA-A-	1007400	22-03-77
		DE-A, C	2335108	14-02-74
		GB-A-	1384041	19-02-75
		JP-C-	977415	29-11-79
		JP-A-	49092199	03-09-74
		JP-B-	53021440	03-07-78

US-A-4692477	08-09-87	CA-A-	1283999	07-05-91

EP-A-0394769	31-10-90	DE-C-	3933705	13-12-90
		DE-A-	3936227	02-05-91
		DE-A-	4003718	14-08-91
		AU-B-	638243	24-06-93
		AU-A-	5406590	16-11-90
		CA-A-	2031218	25-10-90
		WO-A-	9012841	01-11-90
		JP-T-	3505599	05-12-91
		US-A-	5182309	26-01-93

WO-A-9216573	01-10-92	DE-A-	4109076	24-09-92

EPO FORM P0071

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82